©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Dipropylresorcin und einige Derivate desselben.

Von **K. Kariof.**

In der Absicht, die Reihe der noch wenig bekannten Resorcinäther zu vervollständigen, habe ich den Versuch gemacht, die Resorcinpropyläther darzustellen.

Die Darstellung dieser Körper bietet keine Schwierigkeit, wenn man sich der von J. Habermann angegebenen Methode der Darstellung der Methyläther des Resorcins[1] bedient. Es ist vielleicht nicht überflüssig anzuführen, dass man hiebei ein Molekül reines Resorcin mit zwei Molekülen propylschwefelsauren Kalis und zwei Molekülen Kalihydrat innig mischt und das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren im Luftbade auf ungefähr 160° C. durch 4—5 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt, hierauf mit Wasser stark verdünnt und destillirt.

Gleich am Anfange der Destillation bemerkt man in der Vorlage ölige Tröpfchen herumschwimmen, welche sich rasch vermehren. Man destillirt unter Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt. Die in der Vorlage milchig trübe erscheinende Flüssigkeit, welche, wie ich gleich bemerken will, das Dipropylresorcin enthält, wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren des Äthers fractionirt destillirt.

Im Destillirgefässe bleibt eine braune, trübe Flüssigkeit zurück, welche neben unzersetztem Resorcin den Monoäther enthält. Man gewinnt zunächst aus dem wässerigen Rückstande beide Körper durch Ausschütteln mit Äther und kann sie nach dem Verjagen des Äthers durch fractionirte Destillation trennen. Doch gelingt die Trennung, da ihre Siedepunkte nur wenig verschieden

[1] Sitzb. d. k. Akad. Bd. LXXIV, II. Abth.

sind, sehr schwer und unvollständig, wesshalb ich, da mir nur geringe Mengen von Material zur Verfügung standen, auf die Beschreibung des Monopropylresorcins verzichte.

Das Dipropylresorcin $C_6H_4(OC_3H_7)_2$ bildet eine farblose Flüssigkeit, welche specifisch schwerer als Wasser ist und einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch zeigt. Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser nur wenig löslich, in reichlicher Menge aber in siedendem Wasser. Mit Alkohol, Äther, Eisessig und Petroleumäther lässt sich der Körper in jedem Verhältnisse mischen.

Das Dipropylresorcin siedet ohne alle Zersetzung constant bei 251° C. und lässt sich, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen destilliren. Die Dampfdichte wurde zu 7·016 ermittelt; die Theorie verlangt 6·708.

I. 0·1547 Gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4200 Gr. Kohlensäure und 0·1286 Gr. Wasser.

II. 0·3537 Gr. Substanz lieferten 0·9632 Gr. Kohlensäure und 0·3030 Gr. Wasser.

Diesen Daten entspricht:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{12}.	144	74·23%	74·04	74·27
H_{18}.	18	9·28	9·24	9·52
O_2	32	16·49	—	—
	194	100·00		

Die wässerige Lösung wird, wie die des Dimethylresorcins, durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Von diesem Körper konnte ich die folgenden Derivate erhalten:

A. Chlorderivate.

Leitet man trockenes Chlorgas in Dipropylresorcin, welches vorher mit der 4—5fachen Menge Eisessig verdünnt wurde, so erfolgt unter schwacher Wärmeentwickelung lebhafte Absorption von Chlorgas. Hierbei wird die ursprünglich farblose Flüssigkeit immer dunkler und dunkler. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

diese Braunfärbung mit der Bildung niederer Chlorsubstitutionsproducte zusammenhängt. Indessen vermag ich diese Auffassung nicht zu beweisen, da es mir nicht gelang, solche Producte zu isoliren. Selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum über gebrannten Kalk schieden sich keine Krystalle ab und bei dem Versuche, die Flüssigkeit zu destilliren trat Zersetzung ein. Es wurde daher in die Flüssigkeit so lange Chlorgas eingeleitet, bis die Lösung ihre ursprüngliche Farbe wieder angenommen hatte und bis sie kein Chlorgas mehr absorbirte. Der Inhalt des Kölbchens wurde sodann auf ein Schälchen gegossen und dasselbe über gebrannten Kalk gestellt. Auch nach mehreren Monaten zeigte sich in der Flüssigkeit keine Spur einer beginnenden Krystallisation und da ich auch kein anderes Mittel ausfindig machen konnte, die Substanz weiter zu reinigen, habe ich sie ohne weiters analysirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des

Tetrachlordipropylresorcins.

0·6046 Gr. Substanz lieferten 1·0459 Gr. Chlorsilber.

Dem entspricht Cl 42·79%, während die Formel 42·77% Chlor verlangt.

Der Körper stellt eine licht gefärbte Flüssigkeit dar, welche specifisch schwerer als Wasser ist und sich in demselben kaum löst. In Alkohol, Äther und Eisessig ist er leicht löslich. Etwas über 70° erhitzt, färbt sich die Substanz dunkler und zersetzt sich über 100° unter Entwickelung von stechenden Dämpfen vollständig.

B. Bromderivate.

Von diesen lässt sich leicht nur das Monobromdipropylresorcin darstellen.

Zur Gewinnung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Weise, dass man Dipropylresorcin mit Eisessig verdünnt und die verdünnte Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Anfänglich verschwindet das Brom schon in der Kälte rasch, später nur beim Erwärmen und man versetzt mit Brom so lange, bis die Lösung selbst beim Erwärmen durch einen kleinen Überschuss des letzteren gelb gefärbt erscheint. Die klare Lösung bringt man sodann auf ein Glasschälchen und stellt es über

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gebrannten Kalk zur Krystallisation. Bald scheidet sich die Substanz in Krystallen aus. Diese werden nach einiger Zeit auf einem Leinwandfilterchen gesammelt, zwischen Leinwand und Papier gut abgepresst und hierauf in käuflichem, absolutem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung versetzt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, erwärmt hierauf so lange bis die Lösung wieder völlig klar und durchsichtig geworden ist und lässt erkalten.

Bald scheidet sich ein Gewirre feiner, farbloser, seidenglänzender Krystalle ab. Die Krystalle schmelzen bei 70—71° C. (uncor.) und lassen sich sublimiren.

Die Substanz löst sich wenig in Wasser, leicht hingegen in Alkohol und Eisessig.

Die Analyse des mit Alkohol umkrystallisirten Productes, gab Zahlen, welche auf das Monobromdipropylresorcin sehr gut stimmen.

I. 0·2964 Gr. Substanz lieferten 0·2038 Gr. Bromsilber.

II. 0·1657 Gr. Substanz gaben 0·1140 Gr. Bromsilber.

Diesen Daten entspricht:

	Theorie.	Versuch	
		I.	II.
Br...	..29·30%	29·26%	29·28%

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.